

03-206439

SEP. 9, 1991  
IMAGE FORMING MATERIAL

L3: 27 OF 110

INVENTOR: JUN YAMAGUCHI, ET AL. (2)  
ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD  
APPL NO: 01-337690  
DATE FILED: DEC. 26, 1989  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  
ABS GRP NO: P1284  
ABS VOL NO: VOL. 15, NO. 480  
ABS PUB DATE: DEC. 5, 1991  
INT-CL: G03C 1\*735; G03C 1\*72

03-206439

SEP. 9, 1991  
IMAGE FORMING MATERIAL

L3: 27 OF 110

# ABSTRACT:

PURPOSE: TO ALLOW THE USE OF MORE INEXPENSIVE MATERIALS WHILE USING A SYSTEM FOR BLEACHING DYES BY EXPOSING BY PROVIDING A SPECIFIC LAYER ON AT LEAST ONE SIDE OF A BASE.

CONSTITUTION: A COMPSN. LAYER CONTG. AN ORG. ALUMINUM COMPD. ANION AND A PHOTOBLEACHABLE DYE IS PROVIDED ON AT LEAST ONE SURFACE OF THE BASE. THE MORE PREFERABLE ORG. ALUMINUM COMPD. ANION IS EXPRESSED BY FORMULA I. IN THE FORMULA I, R1 TO R4 MAY BE THE SAME OR DIFFERENT AND DENOTE A GROUP SELECTED FROM AN ALKYL GROUP, SUBSTD. ALKYL GROUP, ARYL GROUP, SUBSTD. ARYL GROUP, LIC. THE PHOTOBLEACHABLE DYE IS PREFERABLY A CATIONIC DYE OR NONIONIC DYE. THIS IMAGE FORMING MATERIAL IS THUS THE MONO-SHEET TYPE WHICH IS FORMED BY USING THE INEXPENSIVE MATERIAL AS THE STARTING MATERIAL WITHOUT USING

03-206439

SEP. 9, 1991  
IMAGE FORMING MATERIAL

L3: 27 OF 110

UNNECESSARY MATERIALS. BRIGHT MULTICOLOR IMAGES ARE THUS OBTD. ONLY BY THE IMAGE EXPOSING.

⑪ 公開特許公報(A)

平3-206439

⑫ Int. Cl.<sup>9</sup>

G 03 C 1/735  
1/72

識別記号

Z

庁内整理番号

8910-2H  
8910-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)9月9日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全14頁)

⑭ 発明の名称 画像形成材料

⑮ 特 願 平1-337690

⑯ 出 願 平1(1989)12月26日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)10月13日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-266601

⑳ 発 明 者 山 口 潤 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
㉑ 発 明 者 松 本 浩 隆 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
㉒ 発 明 者 柳 原 直 人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

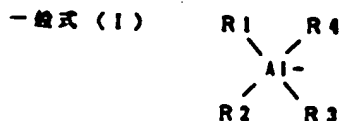
明 細 書

1. 発明の名称 画像形成材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の少なくとも片面上に、有機アルミニウム化合物アニオンと光撮白色素を含有する層を設けたことを特徴とする画像形成材料。

(2) 請求項(1)において、該有機アルミニウム化合物アニオンが下記一般式(I)で表されることを特徴とする画像形成材料。



ここで、R1、R2、R3及びR4は同じでも異なっても良く、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルカリール基、置換アルカリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリサイクリツク基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アリールチオ基、

アリールアミノ基、置換アリールアミノ基、アリールセレン基、置換アリールセレン基、複素環基、置換複素環基から選ばれる基であり；R1、R2、R3及びR4はその2個以上の基が結合している環状構造であっても良い。

(3) 請求項(2)において、該R1、R2、R3及びR4の内、少なくとも1つが一般式(II)もしくは一般式(III)もしくは一般式(IV)で表される基であることを特徴とする画像形成材料。

一般式(II)

-X-R5

一般式(III)

-N-R6

I

R7

一般式(IV)

-N=C-R6

I

R7

ここで、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子から選ばれる原子を表し；R5はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、

置換基、置換置換基から選ばれる基であり；R6、R7は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換基、置換置換基から選ばれる基であり；一般式(Ⅲ)の構造の場合、R6、R7の一方は水素原子でもよく、また、お互に結合している環状構造であってもよい。

(4) 請求項(1)～(3)において、該光漂白性色素がカチオン性色素であることを特徴とする画像形成材料。

(5) 請求項(4)において、該カチオン性色素がカチオン性のメチン色素、ポリメチン色素、カルボニウム色素、ビリリウム化合物、キノニイミン色素、キサンテン色素、アクリジン色素、アズレニウム色素から選ばれた色素であることを特徴とする画像形成材料。

(6) 請求項(4)において、該カチオン性色素が、カチオン性のシアニン・ヘミシアニン・ステリル・アザメチン色素、トリアリールメタン色素、ビリリウム・チアビリリウム色素、アジン・チア

ベル、カラーブルー、オーバーヘッドプロジェクター、第2原図等の用途に用いることのできる新規な画像形成材料に関する。特に新規な色素漂白法を用いた画像形成材料に関するものである。

更に詳しくは、光漂白性色素及び有機アルミニウム化合物アニオンを含有する新規な画像形成材料に関する。更には、不要な消耗品を用いない新規なモノシート型画像形成材料に関する。

#### 「従来の技術」

画像形成材料としては、種々の材料が知られている。例えば、ハロゲン化銀写真材料、フォトポリマーを使用した材料(例えば、平版および凸版用印刷材料)、シアゾ写真材料および色素の光漂白法を用いた画像形成材料などが知られている。

これらの材料の中で、画像露光した部分の色素を光漂白して画像を得る色素の光漂白法を用いた画像形成材料は、画像形成法が単純で乾式処理だけで簡単に画像形成ができ、また原理的にはカラー化が容易であるという特徴をもつ。

色素の光漂白法としては、有機色素化合物を用

ジン・オキサジン色素、ローダミン色素より選ばれた色素であることを特徴とする画像形成材料。

(7) 請求項(4)において、該カチオン性色素が少なくとも1個のインドレニン骨格あるいはベンズセナゾール骨格を有する色素であることを特徴とする画像形成材料。

(8) 請求項(1)～(3)において、該有機アルミニウム化合物アニオンがカチオンとの塩として含有され、かつ該光漂白性色素がノニオン性色素であることを特徴とする画像形成材料。

(9) 請求項(8)において、該ノニオン系色素がメロシアニン系染料、クマリン系染料、キサンテン系染料、チオキサンテン系染料と選ばれた染料であることを特徴とする画像形成材料。

(10) 請求項(8)～(9)において、該カチオンが四級アンモニウム塩であることを特徴とする画像形成材料。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 「産業上の利用分野」

本発明は、コピーやファクス、プリンター、ラ

いた方法が知られている。例えば英国特許第1, 386, 269号、英国特許第1, 370, 058号、英国特許第1, 370, 059号、英国特許第1, 370, 060号や米国特許第4, 307, 182号等には、有機色素化合物と漂白可能な色素との組合せが記載されている。これらの有機色素化合物と漂白可能な色素との組合せは光により容易に直接画像を形成できる。

また、この有機色素化合物と漂白可能な色素との組合せを用いた感光材料には、種々な工夫がなされており、例えば、米国特許第4, 307, 182号には画像の定着法として酸で定着する方法が図示されており、また、例えば、欧州特許第1, 09, 772号にはUV光で定着する方法が図示されている。更に、米国特許第4, 450, 227号にはこれらの有機色素化合物と漂白可能な色素との組合せをバインダー中に分散させて印刷量の減少やカラー化を行なう方法が図示されている。「発明が解決しようとする問題点」

しかし、これらの種々な工夫が行なわれてきて

いるにもかかわらず、有機金属化合物は一般に高価であるため、工業的な使用に制限があった。

本発明の第一の目的は、露光により色素を漂白する方式を用い、より安価な材料を使用できるよう配慮された画像形成材料を提供する事である。

第二の目的は、画像露光をするだけという簡便な操作で画像を得る事のできる、より安価な材料を使用できるよう配慮された画像形成材料を提供する事である。

第三の目的は、不要な消耗品を用いないモノシート型の、より安価な材料を使用できるよう配慮された画像形成材料を提供する事である。

「問題を解決するための手段」

本発明者等は鋭意研究の結果、より安価なアルミニウムを出発原料とする化合物を発見した。即ち、本発明の目的は支持体の少なくとも片面上に、有機アルミニウム化合物アニオンと光漂白性色素を含有する組成物層を設けたことを特徴とする画像形成材料により達成された。

本発明で用いる事のできる、好ましい有機アル

は一般式(IV)で表される基であることが好ましい。

一般式(II)

-X-R5

一般式(III)

-N-R6

I

R7

一般式(IV)

-N=C-R6

I

R7

ここで、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表し；R5はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、複素環基、置換複素環基から選ばれる基であり；R6、R7は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、複素環基、置換複素環基から選ばれる基であり；一般式(III)の構造の場合、R6、R7の一方は水素原子でもよく、また、お互に結合している環状構造であってもよい。

この構造を有する有機アルミニウム化合物アニ

ミニウム化合物アニオンは下記一般式(I)で示される。

一般式(I)



ここで、R1、R2、R3及びR4は同じでも異なっても良く、アリール基、置換アリール基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルカリール基、置換アルカリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリサイクリック基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アリールチオ基、アリールアミノ基、置換アリールアミノ基、アリールセレン基、置換アリールセレン基、複素環基、置換複素環基から選ばれる基であり；R1、R2、R3及びR4はその2個以上の基が結合している環状構造であっても良い。

また、R1、R2、R3及びR4の内、少なくとも1つは一般式(II)もしくは一般式(III)もしくは

オンの塩と、ラジカル重合性の化合物を含有する組成物を用いて光重合反応による画像形成材料を得ることも可能だが、本発明の画像形成材料は色素の光漂白反応を利用するものであり、ラジカル重合性の化合物は必須成分ではない。

光漂白性色素としては、カチオン性色素もしくはノニオン性色素が好ましい。

カチオン性色素を用いる場合には、アルミニウム化合物アニオンの対イオンとしても使用できる。

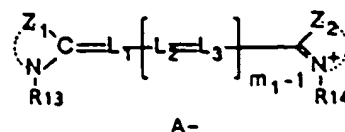
その場合、有機カチオン性色素として例えば、カチオン性のメチン色素、ポリメチン色素；好ましくは、シアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、アザメチン色素；これらのうち更に好ましくは、少なくとも1個のインドレニン骨格もしくはベンズセリナゾール骨格を有する色素。カルボニウム色素；好ましくはトリアリールメタン色素。ビリリウム化合物；好ましくはビリリウム色素、チアビリリウム色素。キノンイミン色素；好ましくはアジン色素、チアジン色素、オキサジン色素。キサンテン色素；好ましくはローダミン

色素、アクリジン色素、アズレニウム色素、等から選ばれた色素を1種もしくは組み合わせて用いることができる。

本発明では、更に、市販品もしくは業界で公知の上述の有機カチオン色素を用いることができる。これらの色素の例としては、例えば、有機化学協会編の染料便覧の塩基性染料の項やティー・エツチ・ジェームズ著「写真過程の理論」マクミラン出版社 (T.H. James 著の「The Theory of the Photo-graphic Process」Macmillan Publishing Co., Inc.) 1977年の194~290頁や、「機能的色素の化学」(CMC出版社 1981年刊)の1~32頁や189~206頁や401~413頁、特開昭59-189340号、ヨーロッパ特許第223587A1号等を参考にすることができる。

上記の色素の中で本発明に特に有用な色素はシアニン色素とキサンテン色素である。本発明に有用なシアニン色素の具体例として、次の一般式(V)で表される色素が挙げられる。

一般式(V)



式中Z1、Z2はシアニン色素に通常用いられるヘテロ環核、特にマフゾール核、チアゾリン核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、オキサゾール核、オキサゾリン核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、テトラゾール核、ビリジン核、キノリン核、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核又はインドレニン核などを完成するに必要な原子群を表す。これらの核は、メチル基などの低級アルキル基、ハロゲン原子、フェニール基、ヒドロキシル基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、アルキルスルファモイル基、アルキルカルバモイル基、アセチ

ル基、アセトキシ基、シアノ基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基などによつて置換されていてもよい。

L1、L2またはL3はメチン基、置換メチン基を表す。置換メチン基としては、メチル基、エチル基、等の低級アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、フェネチル基等のアラルキル基等によつて置換されたメチン基等がある。

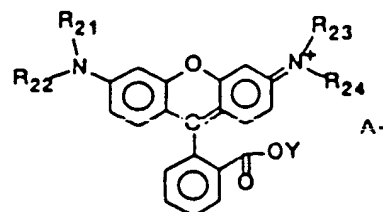
L1とR13、L3とR14及びm1=3の時はL2とL2でアルキレン架橋し5または6員環を形成してよい。

R13とR14は低級アルキル基、(より好ましくは炭素数が1~8のアルキル基)、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、炭素数が1~4のアルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基等の置換基を有したアルキル基(好ましくはアルキレン部分がC1~C5である)。例えば、 $\beta$ -スルホエチル、 $\gamma$ -スルホプロピル、 $\gamma$ -スルホブチル、 $\delta$ -スルホブチル、2-[2-

(3-スルホプロポキシ)エトキシ]エチル、2-ヒドロキシルスルホプロピル、2-クロロスルホプロピル、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロエチル、アリル(allyl)基)やその他の通常シアニン色素のN-置換基に用いられている置換アルキル基を表す。m1は1、2、3または4を表す。A-は前記構造式(1)のアルミニウム化合物アニオンを表す。

本発明に有用なキサンテン色素の具体例としては、例えば次の一般式(VI)で表される色素が挙げられる。

一般式(VI)



R 21、R 22、R 23、R 24は各々独立に水素原子、炭素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアリール基を表し、Aは前記構造式(1)のアルミニウム化合物アニオンを表し、Yは水素原子、アルキル基、アリール基またはアルカリ金属を表す。

光漂白性色素として、ノニオン性色素を用いてもよい。ノニオン性色素としては、メロシアニン系色素、クマリン系色素、キサンテン系色素、チオキサンテン系色素等が含まれる。ノニオン性色素の例としては、例えば、ティー・エツチ・ジエームズ著「写真過程の理論」マクミラン出版社(T.H.James 著の「The Theory of the Photo-graphic Process」Macmillan Publishing Co., Inc.) 1977年の194～290頁や、「有機性色素の化学」(CMC出版社 1981年刊)の1～32頁や243～266頁や403～405頁等を参考にすることができる。

更に、例えば、特開平1-138204号等に記載されているノニオン性色素、特開昭58-15503号公報に記載されている3-ケトクマリ

ン化合物、特公昭59-28328号、同60-53300号に記載されているナフトアゾールメロシアニン化合物、特公昭61-9621号、同62-3842号、特開昭59-89303号、同60-60104号各公報に記載されているメロシアニン化合物等を代表とする既知のノニオン性色素を用いることができる。

光漂白性色素としてノニオン性色素を用いる場合には、アルミニウム化合物アニオンの対イオンとして、カチオン性化合物を用いることが好ましい。

このようなカチオン性化合物としては、有機カチオン性化合物が好ましく、上述したカチオン性色素のほかに、4級アンモニウム塩が好ましい。

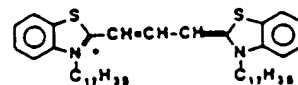
この四級アンモニウム塩をカチオン性色素と混合して使用してもよい。

前記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物アニオンとしては、有機カチオン性の塩と有機アルミニウム化合物アニオンの塩とを有機溶媒中で均一混合し、そのまま用いてもよく、一旦

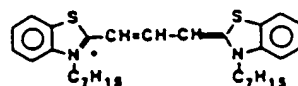
取りだし、精製して後用いてもよい。

本発明で用いることのできる好ましい有機カチオン性色素部(D-No)、4級アンモニウム塩部(T-No)及び有機アルミニウム化合物アニオン部(A-No)の例を以下に挙げる。

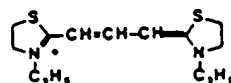
D-1



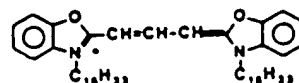
D-2



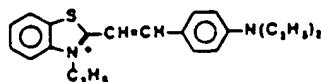
D-3



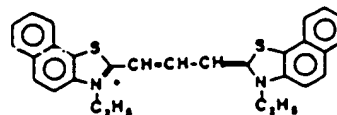
D-4

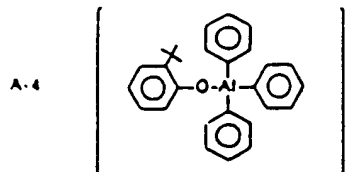
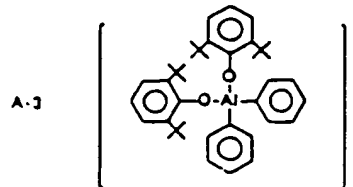
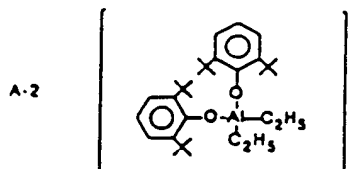
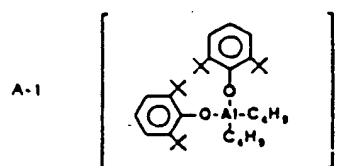
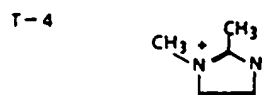
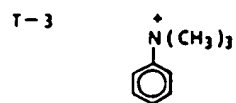
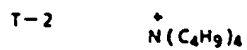
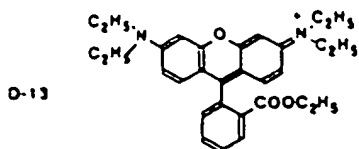
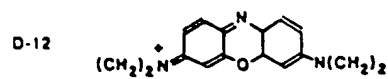
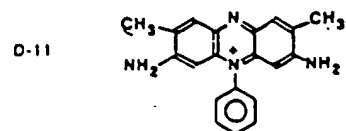
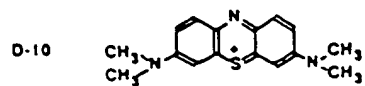
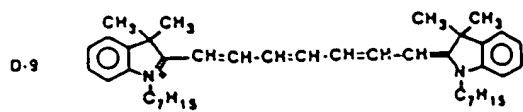
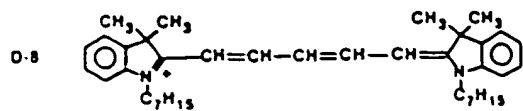
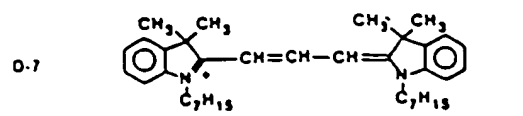


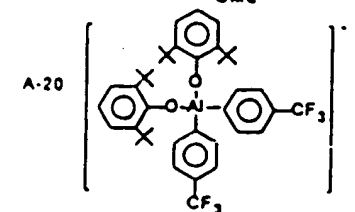
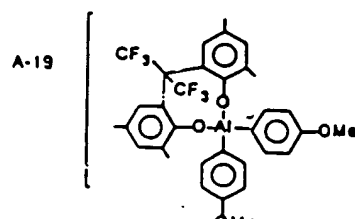
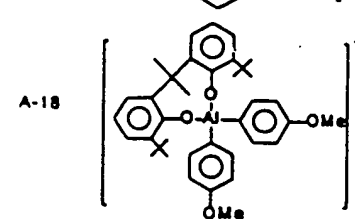
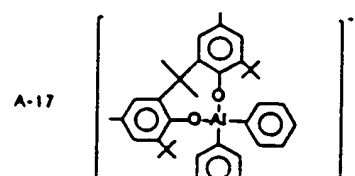
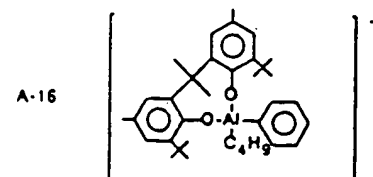
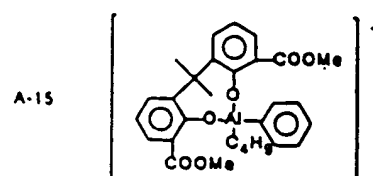
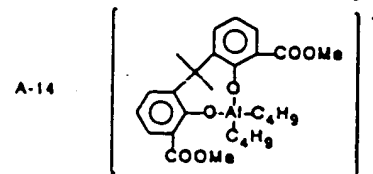
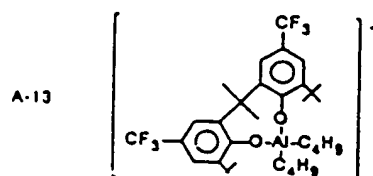
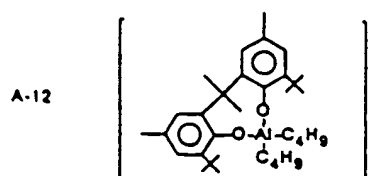
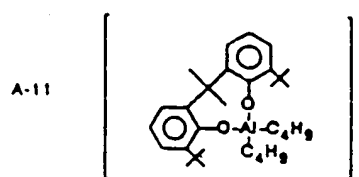
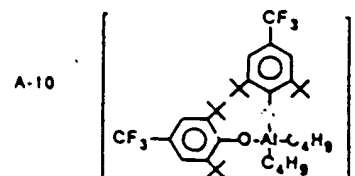
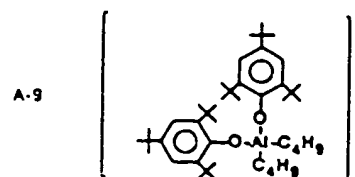
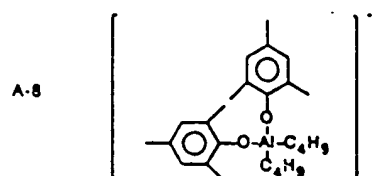
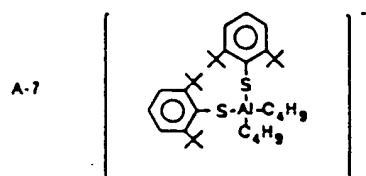
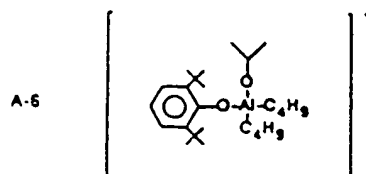
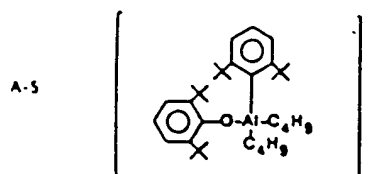
D-5



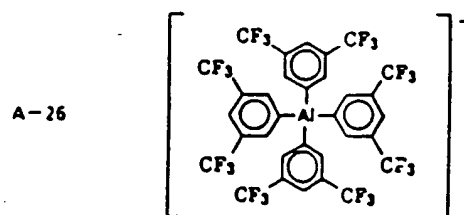
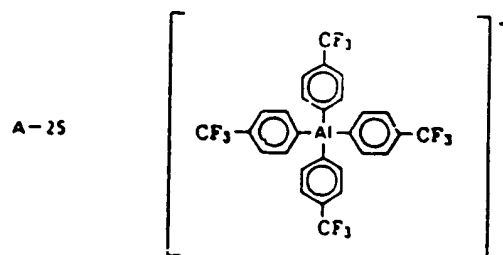
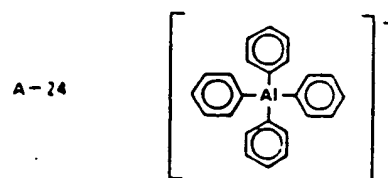
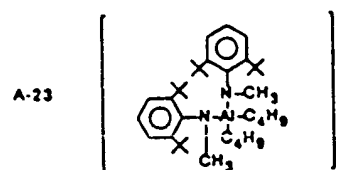
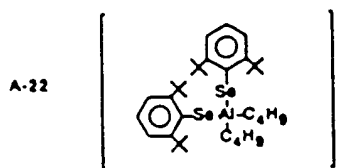
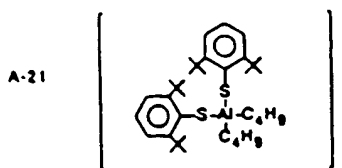
D-6











本発明で用いることのできる好ましい化合物としては、これらの有機カチオン性色素部又は/及び4級アンモニウム塩部と、有機アルミニウム化合物アニオン部の任意に結合させた塩を挙げる事ができる。ただし、本発明の効果はこれらの化合物に限定されるものではない。

本発明で使用する有機アルミニウム化合物は種々の方法により合成できる。例えば、安価であることが知られているトリアルキルアルミニウムにフェノール化合物を反応させジアルキルフェノキシアリウムもしくはモノアルキルジフェノキシアリウムを得、その後、アルキルリチウムを反応させ、更に、対イオンを4級アンモニウムに交換して合成することができる。また、この有機アルミニウムアニオンの4級アンモニウム塩とカチオン性色素のハロゲン塩を用いて、対イオン交換を行ない、有機カチオン性色素化合物の有機アルミニウム化合物アニオン塩を得る事ができる。

本発明の画像形成材料においては、有機アルミ

ニウム化合物アニオンが光漂白性色素に対して過剰に存在することが好ましい。色素1モルに対して有機アルミニウム化合物アニオンは1~10モル存在することが好ましく、更に好ましくは、1.1~5モル存在することが好ましい。

本発明の画像形成材料は、目的に応じて様々な構成にて作成することができる。

好ましいひとつの構成は、本発明の光漂白性カチオン性色素の有機アルミニウム化合物アニオン塩、もしくは光漂白性ノニオン性色素と有機アルミニウム化合物アニオン塩とを含有する組成物の微小な液滴を含有する層を支持体上に設けた構成である。この場合、この液滴はマイクロカプセルの芯物質であってもよい。この層中にバインダーがあってもよい。

多色の画像形成材料を得る場合には、例えば、異なる色相の光漂白性色素を含有する液滴もしくはマイクロカプセルを混合して用いてもよく、また、各層に異なる色相の光漂白性色素を含有する多層の記録材料の構成を用いることもできる。こ

の時、必要に応じて、各層の間に中間層を設けても良く、また材料の最外層として保護層を設けてもよい。

以下光澤白性色素をバインダー中に含有する層を支持体上に有する画像形成材料を例に挙げ本発明を説明する。

本発明の画像形成材料の製造方法としては種々な方法を用いることができるが、一般的な製造方法は光澤白性色素層の構成成分を、適当な溶媒中に溶解、乳化あるいは分散させた塗布液を調製し、該塗布液を既述のような支持体に塗布、乾燥することで画像形成材料を得る工程よりなるものである。

本発明において、光澤白性色素をマイクロカプセル化する場合に当業界公知の方法で作ることができる。例えば米国特許第2800457号、同28000458号に見られるような親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号、英国特許第990443号、特公昭38-19574号、同42-4

化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を形成することが好ましい。

マイクロカプセル壁の作り方としては特に、油滴内部からのリアクタントの重合によるマイクロカプセル化法を使用する場合、その効果が大きい。即ち、短時間内に、均一な粒径を持ち、生保存性に優れた画像形成材料を得るために好ましいカプセルを作成することができる。

例えばポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には多価イソシアネート及び必要に応じてそれと反応しカプセル壁を形成する第2の物質（例えばポリオール、ポリアミン）をカプセル化すべき油性液体中に混合し水中に乳化分散し次に温度を上昇することにより、油滴界面で高分子形成反応を起こして、マイクロカプセル壁を形成する。このとき油性液体中に低沸点の溶解力の強い補助溶剤を用いることができる。

この場合に、用いる多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンについては米国特許第3281383号、同3773

46号、同42-771号に見られるような界面重合法、米国特許第3418250号、同3660304号に見られるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号に見られる炭素-ホルムアルデヒド系、炭素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に見られるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号、特開昭51-9079号に見られるモノマーの重合によるインシツ（insitu）法、英国特許第952807号、同965074号に見られる電解分散冷却法、米国特許第3111407号、英国特許第930422号に見られるスプレードライイング法等がある。これらに限定されるものではないが、芯物質を乳

695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に開示されており、それらを使用することもできる。

液滴もしくはマイクロカプセルを作るときに、水溶性高分子を用いることができるが水溶性高分子は水溶性のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子のいずれでも良い。アニオン性高分子としては、天然のものでも合成のものでも用いることができ、例えば-COO-、-SO<sub>2</sub>-基等を有するものが挙げられる。具体的なアニオン性の天然高分子としてはアラビヤゴム、アルギン酸、ペクチン等があり、半合成品としてはカルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等がある。

また、合成品としては層水マレイン酸系（加水分解したものを含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系も含む）重合体及び共重合体、ピコルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、

カルボキシ酸性ポリビニルアルコール等がある。

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等がある。

両性の化合物としてはゼラチン等がある。

これらの水溶性高分子は0.01~10重量%の水溶液として用いられる。液滴もしくはマイクロカプセルの粒径は20 $\mu$ m以下に調整される。

本発明の光澤白性塗料層には高分子バインダーを任意に使用することができる。高分子バインダーとしては、当業界公知の天然及び合成高分子や高分子ラテックスを用いる事ができる。例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉等の水溶性高分子。ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂：例えばポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エ

チルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性高分子あるいはこれらの高分子ラテックスがあげられる。

本発明では保護層を設ける場合、保護層中にマット剤を添加する事が好ましい。マット剤としては例えばシリカ、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ハロゲン化銀などの無機化合物及びポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンのごときポリマー粒子や、カルボキシ澱粉、コーン澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉などの澱粉粒子などがあり、粒子径が1~20 $\mu$ mのものが好ましい。これらのマット剤のなかではポリメチルメタクリレート粒子とシリカ粒子が特に好ましい。シリカ粒子としては例えばFUJI-DEVISON CHEMICAL LTD.製のサイロイドAL-1、65、72、79、74、404、620、308、978、161、162、244、255、266、150等が好ましい。マット剤の添加量としては2~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、特に好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。

本発明では光澤白性色素層、中間層、保護層等

本発明の記録材料の各層に硬化剤を併用することが好ましい。硬化剤としては例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、例えばホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドのごときアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号その他に記載されている反応性のハロゲンを有する化合物、米国特許第3635718号その他に記載されている反応性のエチレン不飽和結合をもつ化合物、米国特許第3017280号その他に記載されているアジリジン系化合物、米国特許第3091537号その他に記載されているエポキシ系化合物、ムコクロル酸のようなハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等ジオキサン類あるいは米国特許第3642486号や米国特許第3687707号に記載されているビニルスルホン類、米国特許第3841872号に記載されているビニルスルホンプレカーサー類、米国特許第3640720号に記載されているケトビニル類、あるいは又、無機硬化剤としてクロム

明ばん、硫酸ジルコニウム、硫酸等を用いることができる。これらの硬化剤のなかで特に好ましい化合物は1、3、5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジンや1、2-ビスビニルスルホニルメタン、1、3-ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール-2、ビス( $\alpha$ -ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2、4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2、4、6-トリエチレニミノ-s-トリアジンや硫酸等の化合物である。添加量としてはバインダーに対して0.5~5重量%が好ましい。

このほか、保護層にはその粘着性を低下させるためにコロイダルシリカを添加してもよい。コロイダルシリカとしては例えば、日産化学製のスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノーテックスO、スノーテックスN等が好ましい。添加量としてはバインダーに対して5~80重量%が好ましい。

また保護層には本発明の画像形成材料の白色度をあげるための蛍光増白剤やブルーイング剤とし

での青色染料を添加してもよい。

本発明の多色画像形成材料の場合、例えば、異なる色相の光澤白色素を含有する層を複数層とした多層の画像形成材料の構成を用い、かつ、各層の間に紫外線吸収剤を含有する中間層を設ける構成をとってもよい。

この場合、中間層は主にバインダーと紫外線吸収剤より成り、必要に応じて硬化剤やポリマーラテックス等の添加剤を含有することができる。

紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸エステル系化合物、アミノアリジンマロンニトリル系化合物、ベンゾフェノン系化合物等業界公知の化合物を使用できる。

本発明で用いることのできる紫外線吸収剤は水中油分散法やポリマー分散法により乳化分散して所望の層とくに中間層に添加できる。水中油分散法では、沸点が例えば175℃以上の高沸点有機溶媒および例えば沸点が30℃以上160℃以下のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液または両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存

もしくはラテックスがある。このような紫外線吸収剤としては例えば欧州特許第127,819号や特開昭59-68731号、同59-26733号、同59-23344号、英国特許2,118,315号、特開昭58-111942号、米国特許4,307,184号、同4,202,836号、同4,202,834号、同4,207,253号、同4,178,303号、特開昭47-560号等を参考にできる。

これらの紫外線吸収剤は中間層に添加してもよいが、更に保護層や光澤白色素層やアンチハレーション層等に添加してもよい。

本発明において、光澤白色素自体や光澤白色素を溶解したオイルや定着剤等の分散やカプセル化は好ましくは水溶性ポリマー中で行われるが、本発明で好ましく用いることのできる水溶性ポリマーとしては、25℃の水に対して5重量%以上溶解する化合物が好ましく、具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、メチルセルロース、カルボキシメチルセ

在下に水またはゼラチン水溶液またはポリビニルアルコール水溶液など水性媒体中に懸濁分散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。更に、高沸点有機溶媒および補助溶媒の具体例としては前述のカプセル化時の溶媒と同じ溶媒を好ましく用いることができる。また、分散には苛性を伴ってよく、また必要に応じて補助溶媒を蒸留、スーデル水洗または限外濾過法などによって除去または減少させてから塗布に使用してもよい。また、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号、特開昭49-74538号、同51-59943号、同54-32552号各公報やResearch Disclosure, Vol.148, 1976年8月, item 14850などを参考に、ラテックス分散法を用いてもよい。

本発明で好ましく用いる事の出来る紫外線吸収剤として、隣接層に拡散しにくい構造の紫外線吸収剤、例えば紫外線吸収剤を共重合したポリマー

ルコース等のセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デンプン類(変性デンプンを含む)等の糖誘導体、アラビアゴムやポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、酢酸ビニル-ポリアクリル酸共重合体の鹼化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の合成高分子があげられる。これらの中ではゼラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

本発明において保護層、光澤白色素層、中間層等本画像形成材料の各層のバインダーとしては上記水溶性高分子およびポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアチラル、アクリル樹脂：例えばポリメチルアクリレート、ポリアチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアチルメタクリレートやそれらの共重合体、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いることができる。これらの中ではゼ

ラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

本発明を用いて作られる光漂白性色層等の画像形成材料の各層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止等種々の目的で、種々の界面活性剤を用いてもよい。

界面活性剤としては例えば非イオン性界面活性剤であるサポニン、ポリエチレノキサイド、ポリエチレノキサイドのアルキルエーテル等ポリエチレノキサイド誘導体やアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類等の両性界面活性剤、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤を必要に応じて用いる事ができる。

本発明の画像形成材料には、これまで述べた添加剤をふくめ必要に応じて種々な添加剤を追加す

ル、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール；ハロゲン系の溶剤：例えばメチレンクロライド、エチレンクロライド；ケトン：例えばアセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン；エステル：例えば、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル；トルエン、キシレン等の単独物及びそれらの2種以上の混合物が例として挙げられる。これらの中では水が特に好ましい。

各層用の塗布液を支持体上に塗布するには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールコーター、コンマコーター、リバーロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等を用いることができる。塗布方法としてはResearch Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, item 20036 X V項を参考にできる。記録層の厚みとしては、0.1  $\mu$  から50  $\mu$  が適当である。

ることができる。例えば、イラジエーションやハレーションを防止する塗剤、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マツト剤、塗布助剤、硬化剤、帯電防止剤や滑り性改良剤等の代表例はResearch Disclosure, Vol. 176, 1978年12月, item 17643、及び同 Vol. 187, 1979年11月, item 18716 に記載されている。

また、本発明の有機アルミニウム化合物アニオンを用いて作製した画像を定着するには、米国特許第4,307,182号に記載されているような酢酸、ステアリン酸等を代表とする酸による定着法や、欧州特許第109,772号に記載されているような無色の第二漂白染料を用いた光漂白法等を用いることができる。

本発明において、光漂白性色層用塗布液や前述の各層用の塗布液は必要に応じて溶媒中に溶解せしめ、所望の支持体上に塗布し、乾燥することにより本発明の画像形成材料が得られる。その場合に使用される溶媒としては、水、アルコール：例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール

本発明の画像形成材料は種々な用途に利用できる。例えばコピーやファックス、プリンター、ラベル、カラーブルーフ、オーバーヘッドプロジェクター、第2図面等々の用途に本発明の画像形成材料を用いることができる。これらに適する支持体としては紙、コート紙、ラミネート紙、合成紙等の支持体やポリエチレンテレフタレートフィルム、三酢酸セルローズフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどの透明フィルムや、アルミニウム、亜鉛、銅などの金属の板、上述の支持体の表面に表面処理や下塗りや金属蒸着処理等の各種処理を施したものを挙げることができる。

支持体としてはResearch Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, item 20036 X VI項の支持体も参考になる。また、これらの支持体は必要に応じて表面にアンチハレーション層、裏面にスベリ層、アンチスタック層、カール防止層、粘着剤層等目的に応じた層を設けることができる。

本発明の画像形成材料には種々の露光手段を用

いることができる。通常使われる光源例えば太陽光、タングステンランプ、水銀灯、ヨードランプ等のハロゲンランプ、キセノンランプ、CRT光源、プラズマ光源、蛍光管、発光ダイオード等を光源として使うことができることは言うまでもない。更に高輝度・短時間記録に適した光源、例えばストロボ、フラッシュ、レーザーの光、LCD（液晶）やPLZT（ランタンをドープしたチタンジルコニウム酸鉛）等を利用したマイクロシャッターアレイと線状光源もしくは平面状光源を組み合わせた露光手段を用いる事もできる。

画像記録方法としては、リスフィルムなどの原稿の透過露光、スライドや液晶画像等の拡大露光、原稿の反射光を利用した反射露光等の様々な露光方法を利用できる。多色記録を行なう場合は波長のことなる光を用いて多重回画像記録を行なってもよい。波長の異なる光は光源の変更もしくは光フィルターの変更により得られる。

#### 「発明の効果」

本発明の画像形成材料は、安価な材料を出発物

質として、不要な材料を用いないモノシートタイプであり画像露光だけで簡単に鮮明な多色の画像を得る事ができる。

以下に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 「実施例」

##### 実施例1

第一表に示す光澤白に色素増感性溶液S-1～S-5を作成した。

得られた光澤白に色素増感性溶液S-1～S-5を各々100μのポリエチレンテレフタレートフィルム上に一滴滴下し、更にその上にもう一枚のポリエチレンテレフタレートフィルムをかぶせサンプルを作成した。

このサンプルを真空焼杯に挟み、ステップウェッジ（濃度段差0.15、個数段数0～15段、富士ステップガイドP（富士写真フィルム製））を通じて真空中ジェットライト（オーク社製、1KW）にて50カウント露光したところ、サンプルS-2とS-3がステップウェッジ状に光澤白

され鮮明なポジ画像が得られた。

また、ジェットライト（オーク社製、1KW）にて1000カウント露光したところ、更に、サンプルS-5がステップウェッジ状に光澤白され鮮明なポジ画像が得られた。

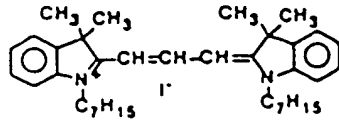
本発明の有機カチオン性色素の有機アルミニウム化合物アニオン塩およびノニオン色素と有機アルミニウム化合物アニオン塩の混合物が光澤白される事が判る。また、有機カチオン性色素のイオドニウム塩と有機アルミニウム化合物アニオンのテトラブチルアンモニウム塩との混合物も溶液中で有機カチオン性色素の有機アルミニウム化合物アニオンコンプレックスを形成するため、該コンプレックス同等の性能を有する事が判る。

表1表：光澤白に色素増感性溶液の成分

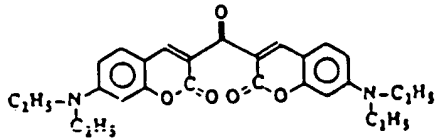
	S-1 (g)	S-2 (g)	S-3 (g)	S-4 (g)	S-5 (g)
ナチレンクロライド	2	2	2	2	2
色素化合物(1)	0.07	0.07			
色素化合物(2)				0.05	0.05
有機アルミニウム化合物(1)		0.11			0.11
有機アルミニウム化合物(2)			0.11		
オイル：トリクレジルフオスフェート	7	7	7	7	7

モノマー : トリメチロールプロパントリアク  
リレート

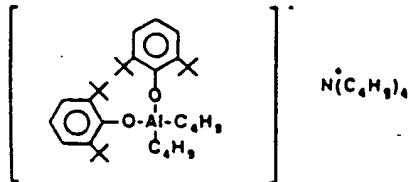
色素化合物(1), (「D-7」のヨードニウム  
塩)



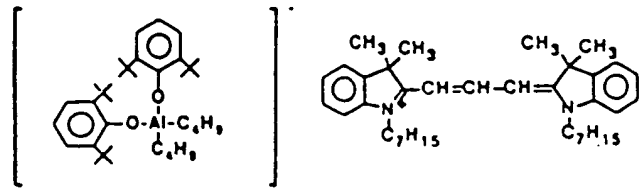
色素化合物(2)



有機アルミニウム化合物(1), (「A-1」と  
「T-2」の塩)



有機アルミニウム化合物(2), (「A-1」と  
「D-7」の塩)



#### 実施例2

第二表に示す光漂白性色素塩性物質S-6～  
S-9を作成した。

実施例1と同様の操作にてサンプルを作成し、  
このサンプルを真空焼杯に積み、ステップウェッ  
ジ(濃度段差0.15、濃度段差0～15段、富士  
ステップガイドP(富士写真フィルム製)を  
通じて真空下ジェットライト(オーク社製、1K  
W)にて50カウント露光した。

サンプルS-6、S-7は光漂白の後もサンプ  
ルの赤い色が残った。S-8、S-9、は何れも  
露光部は無色に漂白された。

本発明の有機カチオン性色素の有機アルミニウ

ム化合物アニオン塩では、色素1モルに対し、有  
機アルミニウム化合物アニオンが1.2モル以上  
あれば色素が十分に光漂白される事が判る。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

表2: 光漂白性色素塩性物質の処方

	S-6 (g)	S-7 (g)	S-8 (g)	S-9 (g)
アセトン	20	20	20	20
色素化合物(1)	0.07	0.07	0.07	0.07
有機アルミニウム化合物(1)	0.068	0.085	0.102	0.17
ポリ酢酸ビニル	7	7	7	7
アルミニウム化合物/色素化合物 (モル比)	0.9/1	1/1	1.2/1	2/1